

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公表特許公報 (A)

(11) 特許出願公表番号
特表2002-508466
(P2002-508466A)

(43) 公表日 平成14年3月19日 (2002.3.19)

(51) Int.Cl.⁷

識別記号

F I

テーマコード^{*} (参考)

F 0 1 N 3/08

F 0 1 N 3/08

B 3 G 0 9 1

B 0 1 D 53/94

3/20

B 4 D 0 4 8

F 0 1 N 3/20

B 0 1 D 53/36

1 0 1 A

審査請求 有 予備審査請求 有 (全 16 頁)

(21) 出願番号 特願2000-538780(P2000-538780)
(86) (22) 出願日 平成10年12月11日 (1998.12.11)
(85) 翻訳文提出日 平成12年6月12日 (2000.6.12)
(86) 国際出願番号 PCT/DE98/03643
(87) 国際公開番号 WO99/30810
(87) 国際公開日 平成11年6月24日 (1999.6.24)
(31) 優先権主張番号 197 56 251.5
(32) 優先日 平成9年12月17日 (1997.12.17)
(33) 優先権主張国 ドイツ (DE)
(81) 指定国 EP(AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), JP, KR, US

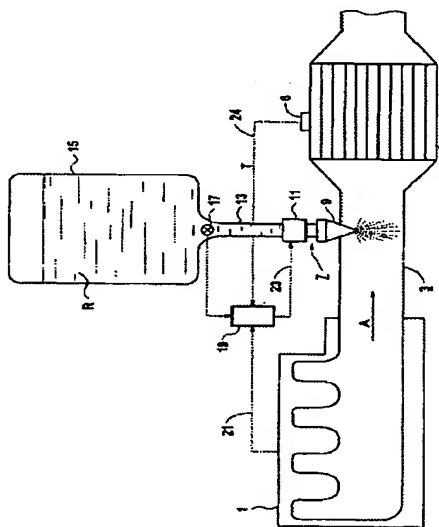
(71) 出願人 シーメンス アクチエンゲゼルシャフト
SIEMENS AKTIENGESELLSCHAFT
ドイツ連邦共和国 D-80333 ミュンヘン
ヴィッテルスバッハープラッツ 2
(72) 発明者 ウィスラー、ゲルハルト
ドイツ連邦共和国 デー-93104 ズンヒング
ヘルムニシュトラッセ 46
(72) 発明者 バヨンク、ギュンター
ドイツ連邦共和国 デー-96199 ツァップフェンドルフ
ヘラーヴィーゼ 7
(74) 代理人 弁理士 山口 巖

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 燃焼設備の排ガス中の窒素酸化物を低減する方法及び装置

(57) 【要約】

SCR法により窒素酸化物を触媒により低減するため、燃焼設備 (1)、特にディーゼルエンジンの排ガス (A) 中への還元剤溶液 (R) の投与量を定量する際、燃焼設備 (1) の運転状態、排ガス (A) 及び/又は触媒 (5) を特徴づけるパラメータと、同時にまた還元剤溶液 (R) 中の還元剤の濃度を考慮する。そのため還元剤の漏出を回避するために必要な、理論的に最適な投与量に対する安全裕度分を低減でき、それにより窒素酸化物の還元率が改善される。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 燃焼設備（1）の運転状態、排ガス（A）及び／又は触媒（5）を特徴づけるパラメータに依存して、還元剤溶液（R）の配量されるべき分量を定量し、排ガス（A）の流れ方向において触媒（5）の手前の入れ、還元剤を還元剤溶液から遊離させ、触媒（5）で窒素酸化物と反応させる、燃焼設備（1）、特にディーゼルエンジンの排ガス（A）中の窒素酸化物を触媒により低減する方法において、還元剤溶液（R）の濃度を定量し、配量されるべき分量を算出された濃度に適合させることを特徴とする、排ガス中の窒素酸化物を触媒により低減する方法。

【請求項2】 還元剤溶液（R）の濃度を断続的に定量することを特徴とする請求項1記載の方法。

【請求項3】 還元剤溶液（R）の濃度を、貯蔵タンク（15）を還元剤溶液（R）で満たす際にその都度断続的に定量することを特徴とする請求項2記載の方法。

【請求項4】 還元剤溶液（R）の濃度を、排ガス（A）中に還元剤溶液（R）を入れる際及び／又は入れる前に断続的に定量することを特徴とする請求項2記載の方法。

【請求項5】 還元剤溶液（R）の導電率の測定により還元剤溶液（R）の濃度を定量することを特徴とする請求項1乃至4のいずれか1つに記載の方法。

【請求項6】 還元剤溶液（R）として尿素水溶液を入れ、また触媒（5）が脱硝触媒であることを特徴とする請求項1乃至5のいずれか1つに記載の方法。

【請求項7】 排ガス導管（3）、触媒（5）、排ガス（A）の流れ方向において触媒（5）の手前に配設され、還元剤溶液（R）の一定量を排ガス（A）中に入れるための配量装置（7）及び燃焼設備（1）の運転状態、排ガス（A）及び／又は触媒（5）を特徴づける、使用可能なパラメータから、還元剤溶液（R）の配量されるべき分量を定量するため配量装置（7）と接続されている制御装置（19）を有する、燃料設備（1）、特にディーゼルエンジンの排ガス（A）中の窒素酸化物を触媒により低減する装置において、制御装置（19）と接続

されている、還元剤溶液（R）の濃度を測定するためのセンサ（17）を備えており、この制御装置（19）が補助的に還元剤溶液（R）の配量されるべき分量をセンサ（17）により使用できる濃度に適合させるために形成されていることを特徴とする燃焼設備の排ガス中の窒素酸化物を触媒により低減する装置。

【請求項8】 センサ（17）が導電率センサであることを特徴とする請求項7記載の装置。

【請求項9】 この導電率センサが、電圧源に接続可能で、かつ還元剤溶液（R）中に浸漬可能な2個の電極を含んでいることを特徴とする請求項7記載の装置。

【請求項10】 還元剤溶液（R）が尿素水溶液であり、触媒（5）が脱硝触媒であることを特徴とする請求項7乃至9のいずれか1つに記載の装置。

【発明の詳細な説明】

【0001】

本発明は、燃焼設備、特にディーゼルエンジンの排ガス中の窒素酸化物を触媒により低減する方法及び装置に関する。

【0002】

燃焼設備において石油又は石炭のような化石燃料、特にディーゼルエンジン内においてディーゼル機関用燃料を燃焼する場合、有害物質が少なからぬ分量で生じる可能性があり、この有害物質が排ガスを介して環境に放出され、そこで損害を与える可能性がある。その際特に窒素酸化物は酸性雨や森林の枯死の原因として論じられているため、少なからぬ問題を惹起する。

【0003】

窒素酸化物が環境に与える損害を回避するため、燃焼設備の排ガス導管中に触媒を配置し、これを、排ガスに含まれる窒素酸化物を触媒反応により無害な物質に変換するのに使用することは公知である。

【0004】

過剰空気で運転される、例えばディーゼルエンジンのような内燃機関において、選択還元触媒法（SCR法）により排ガスから窒素酸化物を除去することは公知である。その際いわゆるSCR触媒又は脱硝触媒を貫流させる前に、排ガス中に還元剤を入れ、この還元剤が排ガス中に含まれる窒素酸化物を酸素の存在下に触媒で無害な窒素と水に還元する。その際還元剤としては通常アンモニアが使用される。還元剤の供給には還元剤溶液を排ガス中に入れ、この溶液から本来の還元剤を遊離させることが公知である。アンモニアの場合、このような還元剤溶液は例えば尿素水溶液又はアンモニア水である。これに関してはシーメンス社の冊子、SINO_xの「据置形ディーゼルエンジンの窒素酸化物の低減」1997、Best. Nr. A96001-U91-A232を参照されたい。

【0005】

SCR法により窒素酸化物を低減する際、アンモニアは環境に有害であるため、さしたる還元剤の漏出を生じることなく触媒で窒素酸化物の高度の還元率を達成するために、常に実際の窒素酸化物の排出量に適合させた還元剤分を排ガス中

に添加しなければならない。

【0006】

例えば頻繁に積荷を交換しながら運転される、トラック又は乗用車の牽引に使用されるディーゼルエンジンのような非据置形の燃焼設備の場合、還元剤の投与すべき分量の算出は極めて困難なものとなる。これまで排ガス中の窒素酸化物濃度を直接算出する迅速なセンサは知られていないので、燃焼設備の運転状態を特徴づける、例えば回転数、トルク又は制御棒の位置のようなパラメータから窒素酸化物濃度を算出しなければならない。それには窒素酸化物の濃度を試験台で燃焼設備の一定の運転状態でその都度算出し、制御装置（コントロール・ユニット）の特性ダイアグラム内に取り込む。次いでこの特性ダイアグラムから、運転中に燃焼設備の運転状態を特徴づけるパラメータにより窒素酸化物の濃度を読み取り、還元剤又は還元剤溶液の相応しい分量を配量する。しかしその際排ガス温度が激しく変動する場合又は固定された特性曲線の結果燃焼設備又は触媒が老化する場合に、還元剤の漏出を確実に回避するため、実際に必要な還元剤の分量に対し常に一定の安全裕度が保たなければならない。即ち還元剤は常に窒素酸化物の還元が必要とされる分量よりも若干少なく供給される。従って、漏出を回避するために理論的に可能である還元率以下で作動される。

【0007】

より正確な配量のため、また過大な安全裕度を減らすために、ドイツ連邦共和国特許出願公開第19536571号明細書から、還元剤溶液の配量すべき分量を算出する際に、付加的に温度、圧力又は化学的組成のような排ガスのパラメータ並びに例えば還元剤に対する貯蔵容量、温度、触媒活性又は構造のような触媒を特徴づけるパラメータを考慮することが公知である。特に触媒の貯蔵容量を考慮することは、触媒により低温では吸着により貯蔵され、高温では脱離して排ガスに放出される還元剤もその中に含まれるので、安全裕度を更に減少させ、また還元率を高めることになる。

【0008】

本発明は、還元剤の漏出を確実に回避し、同時に従来技術に比べて窒素酸化物の還元率を高める、燃焼設備の排ガス中に含まれる窒素酸化物を触媒により還元

する方法及び装置を提供することを課題とする。

【0009】

方法に関する課題を解決するために、燃焼設備の運転状態、排ガス及び／又は触媒を特徴づけるパラメータに依存して、還元剤溶液の配量されるべき分量を定量し、これを排ガスのその流れ方向において触媒の手前に入れると、還元剤が還元剤溶液から遊離し、窒素酸化物と触媒上で反応し、その際に本発明は還元剤溶液の濃度を定量し、配量されるべき分量を算出された濃度に適合させる、燃焼設備、特にディーゼルエンジンの排ガス中の窒素酸化物を触媒により低減する方法を提供する。

【0010】

本発明は、触媒の貯蔵容量及び排ガスの組成を考慮し、配量されるべき還元剤の分量が予め計算された値の場合でも、一定の運転条件の下で還元剤の漏出が生じると言う観察から出発する。還元剤の漏出は還元剤そのものが還元剤溶液から遊離させられた時に増加し始める。

【0011】

更に本発明は、観察された還元剤の漏出が、使用された還元剤溶液の異なる濃度の結果であるという考え方から出発する。従来の配量法では固定された濃度から出発するので、製造条件により又は蒸発作用により生じる異なる濃度は、予定の分量に対し実際に入れられる還元剤の分量に少なからぬ偏差を生じる。しかし還元剤溶液を入れる際のこの配量誤差は、還元剤溶液の濃度を実際に排ガス中に噴射される還元剤の分量の定量に利用することにより回避することができる。還元剤溶液の実際の濃度が明らかになれば、それにより還元剤溶液の、容量単位当たりの還元剤の分量もしくは還元剤を遊離させる物質の分量が明らかになる。従って還元剤溶液の設定された、即ち仮定した濃度から算出された添加量を実際の濃度に適合させることができる。実際の濃度への適合は、例えば補正係数により行うことができ、従って容量測定により配量する際に、実際の濃度が仮定した濃度に比べて低いときは、配量する還元剤溶液の容積を増加し、又は仮定した濃度に比べて実際の濃度が高いときは、配量する還元剤溶液の容積を減らす。しかしまた、例えば制御装置内に記録された還元剤溶液の仮定した濃度値を実際の値に

置き換え、これを更に配量されるべき還元剤溶液の分量の算出に利用することも同様に考えられる。

【0012】

本発明は従来技術に比べて、実際に入れられる分量と理論的に最適な分量との安全裕度を、還元剤の漏出を生じることなく更に低減することを可能にする。それにより非据置形の燃焼設備、特にディーゼルエンジンの場合でも、窒素酸化物の高度の還元率を達成することができる。

【0013】

還元剤溶液は通常は密閉容器内に保存されるので、還元剤溶液の濃度が急速に変化することは予想されない。従って還元剤溶液の濃度を断続的に、例えば定期的に所定の時間間隔で定量することで十分である。

【0014】

還元剤溶液の濃度の断続的な定量は、貯蔵タンクを還元剤溶液で満たす際にその都度行くと有利である。従って充填時の製造条件に基づく濃度の違い又は実際になお還元剤容器内にある、別の濃度の古い還元剤溶液と混合することも考慮できる。このことは例えば牽引に使用されるディーゼルエンジンのような、非据置形の燃焼設備の場合、規則的間隔において、異なる場所で出所の異なる還元剤溶液を充填しなければならない場合に特に有利である。

【0015】

還元剤溶液を排ガス中に入れる際及び／又は入れる前に、還元剤溶液のその瞬間の濃度を定量すると、配量精度を一層高めることができ有利である。それにより例えば温度が変化する際の密度の変動、還元剤溶液を配量する際の還元剤溶液の蒸発や汚染のような濃度に影響を及ぼす要因を考慮して補正することもできる。

【0016】

還元剤溶液の濃度を、還元剤溶液の導電率を測定することにより定量すると有利である。その際、例えば尿素水溶液の場合がそうであるように、もちろん還元剤溶液が導電性であることを前提としなければならない。しかし還元剤溶液の濃度を、そのpH値の測定により定量することも可能である。これは例えばアンモ

ニア水を還元剤溶液として使用した場合に可能である。

【0017】

本発明の有利な実施態様では、還元剤溶液として尿素水溶液を入れ、これからアンモニアを遊離させる。遊離したアンモニアは、 V_2O_5 、 MoO_3 及び／又は WO_3 が添加され、 TiO_2 をベースとした脱硝触媒の表面上で、窒素酸化物により包み込まれる。

【0018】

装置に関する課題は、燃料設備、特にディーゼルエンジンの排ガス中の窒素酸化物を触媒により低減するための装置が、排ガス導管、触媒、還元剤溶液の一定の分量を排ガス中に入れるため、排ガスの流れ方向において触媒の手前に配設される配量装置、そして燃焼設備の運転状態、排ガス及び／又は触媒を特徴づける、使用可能なパラメータから、還元剤溶液の配量されるべき分量を投与及び算定するため配量装置と接続されている制御装置を有し、本発明によればこの制御装置が、還元剤溶液の濃度を測定するためのセンサと接続されており、このセンサにより制御装置が補助的に還元剤溶液の配量されるべき分量を使用可能な濃度に適合させることができるように形成されていることにより解決される。

【0019】

制御装置は、燃焼設備の運転状態、排ガス及び／又は触媒を特徴づける、使用可能なパラメータから、そこに収納された特性ダイアグラムを介して、まず排ガスの関連する窒素酸化物の分量を算出し、これから排ガス中に含まれる窒素酸化物の還元に必要な還元剤の分量を算出する。更に、適宜なセンサで還元剤溶液の濃度を算出し、これを制御装置に伝える。次いで制御装置は、排ガスの瞬間的な窒素酸化物含有量に必要な還元剤分を含む排ガス中に入れられるべき還元剤溶液の分量を、センサにより測定された濃度に適合させる。

【0020】

制御装置が還元剤溶液の濃度に関してしっかりと設定された値（例えば製造者の指示による）で作動すると、瞬間の濃度から相応しい補正係数が求められる。また制御装置に記録された還元剤溶液の濃度の値を実際の値と取り替え、これを直接配量されるべき還元剤溶液の分量の算定に利用することも可能である。最後

に制御装置は配量装置を介して還元剤溶液の適合量を排ガス中に加える。

【0021】

還元剤溶液の濃度を定量するためのセンサは、導電率センサとして形成すると有利である。そのため特にこの導電率センサは電圧源に接続することができ、還元剤溶液に浸漬することのできる2個の電極を有している。電極に所定の電圧を印加すると、還元剤溶液中に電流が流れ、この電流を介して還元剤溶液の電気抵抗、従って還元剤溶液中の還元剤の濃度を求めることができる。導電率センサの高度の信頼度は、燃焼設備の全運転期間にわたって一定して良好な濃度を把握することを可能にする。

【0022】

尿素水溶液の場合、このセンサは例えば特殊鋼のような尿素耐性の材料からできていると有利である。

【0023】

本発明の実施例を図面に基づき以下に詳述する。その際図面は排ガス中に含まれる窒素酸化物をSCR法により、排ガス中に入れられる還元剤溶液の濃度を考慮し、触媒により低減するため排ガス導管に接続されている装置を概略的に示している。

【0024】

図中燃焼設備1として、排ガス導管3及び触媒5を有するディーゼルエンジンが示されている。触媒5はSCR法により窒素酸化物を低減するためのハニカム形の脱硝触媒として形成されており、主成分として TiO_2 を、また添加物として WO_3 、 V_2O_5 及び MoO_3 を含んでいる。この触媒5には、触媒5の温度Tを測定するための温度センサ6が取り付けられている。排ガス導管3には、排ガスAの流れる方向において触媒5の手前に、還元剤溶液R用の噴霧ノズル9と弁11を有する配量装置7が配設されている。この配量装置7は導管13を介して貯蔵タンク15と接続されている。還元剤溶液Rとしては尿素水溶液を使用し、この溶液はディーゼルエンジンの熱した排ガスA中に入れる際にアンモニアを還元剤として遊離する。

【0025】

貯蔵タンク15の最深点、即ち導管13の合流点の範囲に、還元剤溶液Rの濃度を定量するセンサ17がある。センサ17は導電率センサとして形成されており、これは詳細には図示されていない電圧源に接続され、還元剤溶液に浸漬される2個の電極を有する。電極に印加される電圧により、その際流れる電流を介して電気抵抗、従って尿素水溶液の濃度が求められる。

【0026】

センサ17は、付加的にデータ線21を介して、ディーゼルエンジンの運転状態を特徴づけるパラメータとしてトルク、回転数、運転温度並びに燃料消費を把握する制御装置19と接続されている。更に制御装置19は制御線23を介して配量装置7の弁11と接続されている。また制御装置19には、データ線24を介して触媒5の温度Tが与えられる。

【0027】

制御装置19は、データ線21を介してこの装置19に供給される、ディーゼルエンジンの運転状態を特徴づけるパラメータから、ディーゼルエンジンの窒素酸化物排出量を算出する。このために、制御装置19内に記録された特性ダイアグラムから、そのパラメータの値に妥当な窒素酸化物の排出量を読み取る。更に制御装置19は触媒5の温度を介して還元剤の触媒の充填状態を考慮し、最後に排ガスAに供給すべき還元剤の分量、特に還元剤溶液R中の還元剤の所定の濃度から還元剤溶液Rの供給されるべき分量を算出する。

【0028】

噴射の前に、制御装置19はセンサ17を介して貯蔵タンク15内の還元剤溶液Rの実際の濃度を把握し、次いで補正係数により実際の濃度に相応して適合させた還元剤溶液の分量を定量する。最後に制御線23を介して配量装置7に、還元剤溶液Rの適合量を弁11及び噴射ノズル9を介して排ガスAに公知方法で噴射させる。

【図面の簡単な説明】

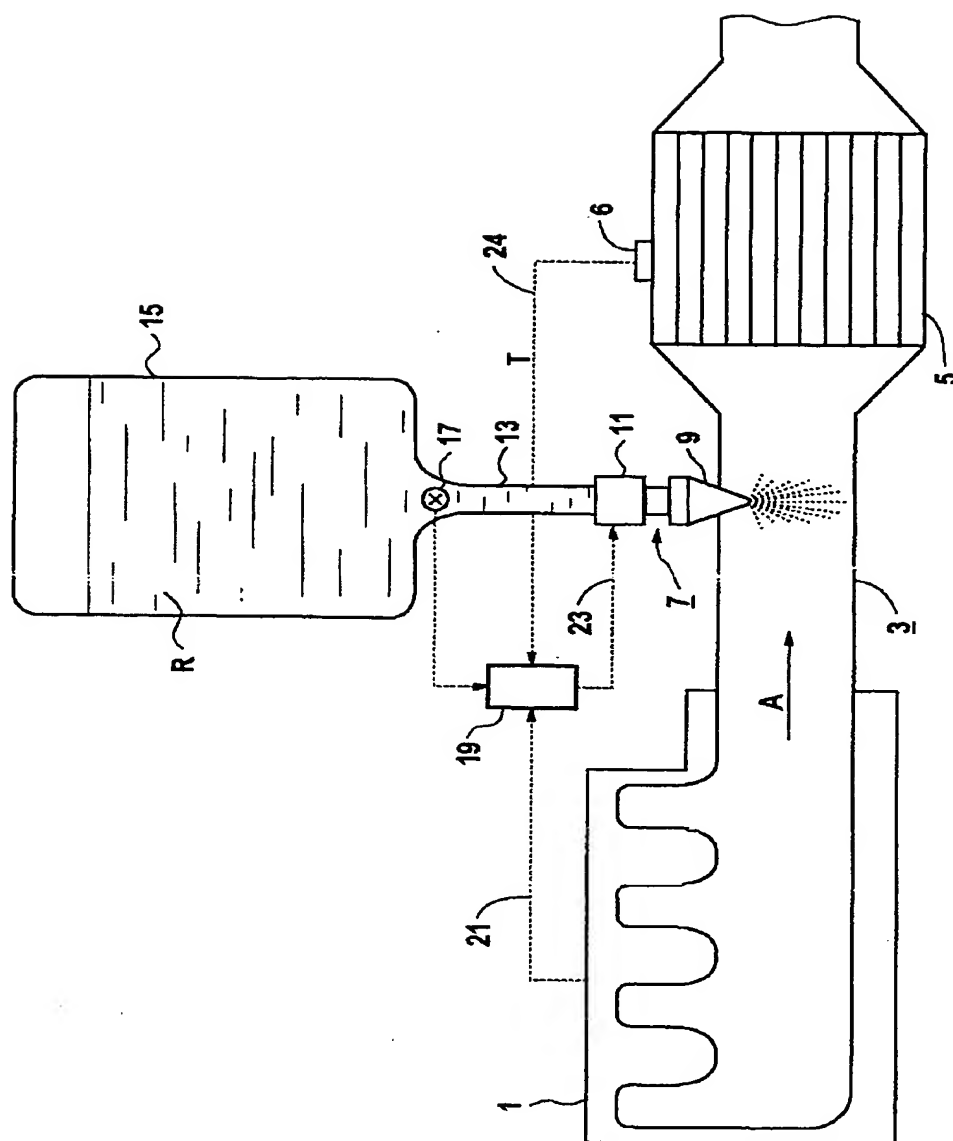
燃焼設備として排ガス導管及び触媒を有するディーゼルエンジンの断面図。

【符号の説明】

1 燃焼設備

- 3 排ガス導管
- 5 触媒
- 6 温度センサ
- 7 配量装置
- 9 噴射ノズル
- 11 弁
- 13 導管
- 15 貯蔵タンク
- 17 導電率センサ
- 19 制御装置
- 21、24 データ線
- 23 制御線
- A 排ガス
- R 還元剤溶液
- T 触媒の温度

【図1】



【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC 6 B01D53/94 F01N3/20 B01D53/86		Intern. Appl. No. PCT/DE 98/03643
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) IPC 6 B01D F01N		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	DE 43 34 071 C (SIEMENS AG) 9 February 1995 see page 2, line 34 - page 4, line 55	1,5-10
X	DE 42 17 552 C (MERCEDES-BENZ AKTIENGESELLSCHAFT) 19 August 1993 see column 1, line 43 - column 2, line 54	1,7
X	EP 0 652 500 A (SIEMENS AKTIENGESELLSCHAFT) 10 May 1995 see column 2, line 42 - column 9, line 20	1,5,7,8
X	DE 44 35 103 A (SIEMENS AG) 4 April 1996 see column 2, line 16 - column 6, line 8	1,7
-/-		
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of box C. <input checked="" type="checkbox"/> Patent family members are listed in annex.		
* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier document but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance: the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance: the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "Z" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 13 April 1999		Date of mailing of the international search report 21/04/1999
Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel.: (+31-70) 340-2040, Tlx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016		Authorized officer Doolan, G

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (July 1992)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.

PCT/DE 98/03643

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	DE 42 37 705 A (MTU MOTOREN- UND TURBINEN-UNION FRIEDRICHSHAFEN GMBH) 11 May 1994 see column 2, line 6 - column 3, line 44; claim 1 ----	1,7
P,X	EP 0 881 367 A (VOLKSWAGEN AKTIENGESELLSCHAFT) 2 December 1998 see column 4, line 21 - column 6, line 38 -----	1,7

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No
PCT/DE 98/03643

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
DE 4334071 C	09-02-1995	DE 59401394 D EP 0653237 A US 5540047 A	06-02-1997 17-05-1995 30-07-1996
DE 4217552 C	19-08-1993	FR 2691645 A GB 2267365 A, B IT 1261461 B US 5369956 A	03-12-1993 01-12-1993 23-05-1996 06-12-1994
EP 652500 A	10-05-1995	AT 169130 T DE 59406551 D ES 2119944 T US 5643536 A	15-08-1998 03-09-1998 16-10-1998 01-07-1997
DE 4435103 A	04-04-1996	NONE	
DE 4237705 A	11-05-1994	NONE	
EP 881367 A	02-12-1998	NONE	

Form PCT/ISA/210 (patent family annex) (July 1992)

BEST AVAILABLE COPY

フロントページの続き

(72)発明者 ワイグル、マンフレート
 ドイツ連邦共和国 デー - 93161 フィー
 ハウゼン ブライテンフェルトシュトラ
 セ 12

(72)発明者 ホフマン、ロタール
 ドイツ連邦共和国 デー - 96264 アルテ
 ンクンシュタット クロスターシュトラ
 セ 48

Fターム(参考) 3G091 AA02 AA18 AA28 AB05 BA14
 CA13 CA17 DB10 DB13 EA00
 EA01 EA08 EA16 EA18 HA39
 HB03
 4D048 AA06 AB02 AC03 BA07X
 BA23X BA26X BA27X BA41X
 CC61 DA01 DA02 DA09 DA10